

Back to list

JP 49-44092 A

1-1/1

Next page

From 1

- 1

Count

Display format: [P801] Bibliographic Data, Abstract, Drawing, etc.

Display checked documents

Check All


Uncheck All

☐ \*\* Result [P] \*\* Format(P801) 2006.08.02

1/

1

C

Application No./Date: 1972- 87951[1972/ 9/ 4]  
Public Disclosure No./Date: 1974- 44092  Translate [1974/ 4/25]  
Registration No./Date: [ ]  
Examined Publication Date (present law): [ ]  
Examined Publication No./Date (old law): [ ]  
PCT Application No.: [ ]  
PCT Publication No./Date: [ ]  
Preliminary Examination: ( )  
Priority Country/Date/No.: ( ) [ ] ( )  
Domestic Priority: [ ] ( )  
Date of Request for Examination: [ ]  
Accelerated Examination: ( )  
Kind of Application: (0000)  
Critical Date of Publication: [1972/ 9/ 4]( )  
No. of Claims: ( 1)  
Applicant: SAGAMI CHEM RES CENTER  
Inventor: ICHIKAWA MASARU, SUZUKI HISASHI, NOGUCHI TAMIO  
IPC: C08F236/08 C08F 4/56  
FI: C08F 4/56 C08F236/08  
F-Term: 4J015DA02, DA33, 4J100AS03P, CA01, CA16, DA41, FA08, JA15  
Expanded Classification: 142, 139, 320  
Fixed Keyword: R041  
Citation: [ , , , ] ( , , )  
Title of Invention: A process of 3.4 Polly isopuren

Abstract: [ABSTRACT]

Three or four configuration is more than 70%, and selectivity coefficient to vinyl type mixed with one or two configuration gets the polyisoprene which is 80-95%.

Additional word: Polyisoprene, non-polar solvent, alkyl lithium compound, ringed nitrogen-containing compound, alkyl morpholine, alkenyl, viscosity properties, half crystallinity, polymer, atactic, photodegradability  
( Machine translation )

Check All

Uncheck All

Display checked documents

Display format: [P801] Bibliographic Data, Abstract, Drawing, etc.

1-1/1

Next page

From 1

- 1

Count

Back to list



(2,000 円)

特 許 願 (イ)

昭和47年 9 月 4 日

特許庁長官 三宅幸夫殿

1. 発明の名称

ポリ-3,4-イソブレンの製造方法

2. 発明者

フリカ カナガワケンサガミハシミナミダイ  
住 所 神奈川県相模原市南台1-9-1  
フリカ 伊 川 マサル  
氏 名 市 川 勝 (他2名)

3. 特許出願人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内1丁目4番地5

名 称 財団法人 相模中央化学研究所  
代表者 ウエムラ ゴウ 郎 連絡先 0427-42-4791  
植 村 甲 午 郎 内線 341

4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 審 副 本 1 通
- (3) 図 面 2 通

方式  
審査



47 067951

明 細 書

1. 発明の名称

ポリ-3,4-イソブレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

アルキルリチウムとモルホリン、アルキルモルホリン又はアルケニルモルホリンとからなる触媒の存在下でイソブレンを重合することを特徴とするポリ-3,4-イソブレンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキルリチウムとモルホリンあるいはモルホリンのアルキルあるいはアルケニル誘導体からなる触媒の存在下でイソブレンを重合することからなるポリ-3,4-イソブレンを製造する方法に関するものである。

従来、アルキルリチウム等を用いn-ヘプタン、ベンゼン溶媒中でアルキルリチウム例えばn-ブチルリチウムの存在下でイソブレンを重合する

①9 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 49 44092

④3 公開日 昭49.(1974) 4. 25

②1 特願昭 47-87951

②2 出願日 昭47.(1972) 9. 4

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤2 日本分類

7342 45  
6653 45  
6939 4A

2613)B114.21  
2613)A274.31  
1319)G421.1

ことにより、シス-1,4-構造に富むポリイソブレンが得られることは知られている。又、アルキルリチウムによるイソブレンの重合を極性溶媒であるエチルエーテルやTHF中で行うと、3,4-ポリイソブレン構造が40~60%に増大することも公知のことである。

本発明者等はアルキルリチウムによるジエン重合へのアルキルアミン化合物の添加効果を検討していたが、第一級、第二級、第三級アミンの添加により、無極性溶媒中でも3,4-構造が40%以上に増加することを見い出した。しかし、これらアルキルアミンの添加によつては、3,4-構造の含有量は40% 1,2-構造を含めても高々60%にしかすぎない。重合性に富むアルキルリチウムを用い無極性溶媒中においても3,4-構造を更に選択的に有するポリイソブレンを得るべく本発明者等は改良の為、更に検討を行った結果、環状窒素含有化合物例えばモルホリンや特にモルホリンのア

ルキル誘導体は、極性あるいは無極性溶媒中でアルキルリチウムと錯体形成を行い、イソブレンを選択的に3,4-及び1,2-構造で重合することがわかった。得られたイソブレンポリマー3,4-構造は70%以上、1,2-構造と合わせたビニル型への選択率は80~95%という良質のものであった。Zigler-Natta 触媒系による従来の3,4-ポリイソブレン重合の記載されている例では高々60%であり、これに比べ本発明の方法によるポリイソブレンの重合の選択性は良好である。得られたポリマーはX線回折の結果 $2\theta=20^\circ$ 付近になだらかな吸収を有するアタクチックイソブレンポリマーであることがわかった。

3,4-ポリイソブレンと1,2-ポリイソブレンとの混合ポリマーは樹脂改質の添加剤、光崩壊性ポリマー、ラダーポリマー化の原料(メチル置換基を有するラダーポリマー)、その他化学工業による処理により有効な高分子化合物を得ること

化炭素やベンゼン等に溶かした試料の100MHz (Varian-NMR Spectroscopy)核磁気共鳴分析法に基き、3,4-, 1,2-, cis-1,4-, trans-1,4-構造のミクロ構造を解析した。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実 施 例 1

体積約200ccの反応容器に、別に合成したモルホリンあるいはモルホリンのアルキル誘導体を入れ、次にn-ブチルリチウムの15% n-ヘキサン溶液を真空下で水分に触れないようにして仕込み、更に溶媒であるn-ヘキサン(ナトリウムミラーにより完全に脱水処理を行ったもの)を加えイソブレンを添加してマグネテックスターラーで攪拌しながら反応させ急激な反応による発熱を水で冷却しながら30℃に保ち重合を行った。数時間反応後、添加モルホリン等を除去する為ベンゼンを加えてポリマーを10%程度のベンゼン溶液に

とができる。

モルホリン及びモルホリンのアルケニルアミンは安価に入手できる試薬であり、その添加量が少く有効に重合をコントロールしうるものであり、好適である。又、n-ヘキサン、ベンゼン等の無極性溶媒中で強いアルキルリチウムとモルホリン誘導体の間で出来る錯体により3,4-ポリイソブレンを得ることができる特徴を有している。アルキルリチウムはメチル、エチル、n-イソプロピル、ブチル等のアルキル基に有するリチウム化合物であり通常安定なn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液を用いアルキル、アルケニル等のモルホリン誘導体のアルキルリチウムに対して10:1~1:1.0比、好ましくは2:1~1:2の添加により得られる溶液下にイソブレンを0~50℃、好ましくは20~30℃で数時間重合後、粘性半結晶性ポリマーを得る。ポリマーのミクロ構造はIRによる特徴的ピークを文献により帰属定量化し、又四塩

化、濾過後メタノールを大過剰に入れ、得られた沈殿物を室温で減圧乾燥した。無色の粘性液状重合物をベンゼン溶液に再び溶かし、10%溶液にし、そのNMR(100MHz)のシグナルより強度比算式(田中康之、化学増刊 43 231(1970))からミクロ構造を決定した。尚、各ミクロ構造に対応する主要NMRのシグナルは、TMSよりcis 1,4-(5.24, 2.119, 1.74 ppm)、trans 1,4-(5.24, 2.14, 1.65 ppm)、3,4-(4.81, 1.65, 2.13 ppm)、1,2-(5.0 ppm)である。各種モルホリンアルキル誘導体を添加した場合のポリイソブレンのミクロ構造と収量を表1に示す。図1には、エチルモルホリン添加により得られたポリイソブレンのX線回折図が示されている。これよりイソブレンポリマーはアタクチック構造とわかった。

表 1

触媒	温度	収率 (%)	ポリイソブレンのマイクロ構造			
			1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4
(参考例) シス(又はトランス)ブチルジエチルアミン 0.1mole n-ブチルリチウム 0.01mole	30℃	70	35	24.5	0	40.5
トランス-1,4-ブテンニルモルホリン 0.1mole n-ブチルリチウム 0.01mole	30℃	75	8.2	3.1	20.7	68
エチルモルホリン 0.1mole n-ブチルリチウム 0.01mole	30℃	70	10	1	11.5	77.5
イソプロピルモルホリン 0.1mole n-ブチルリチウム 0.01mole	30℃	60	18	8.2	9.8	64
メチルモルホリン 0.1mole n-ブチルリチウム 0.01mole	30℃	73	4.5	1	12.5	82

## 実施例 2

実施例1と同様な方法で、n-ヘキサンのn-ブチルリチウム15%溶液中でN-メチルモルホリンあるいはN-エチルモルホリンを等モル量(0.05mole)反応させ得られる黒褐色物質をn-ヘキサンを減圧除去することにより取り出し直接イソブレン(20gr)と重合させた所、収率65%でポリイソブレンを得た。NMRの測定の結果、マイクロ構造の内容は次の通りである。

表 2




触媒	温度 (℃)	収率 (%)	ポリイソブレンのマイクロ構造			
			1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4
<chem>CCN(CC)CC</chem> + n-ブチルリチウム 0.05mole 0.05mole	30	70	12	4	9	75
<chem>CN(C)CC</chem> + n-ブチルリチウム 0.05mole 0.05mole	30	75	6	2	10	82

N-メチルモルホリンとブチルリチウムとの錯体で重合したポリイソブレンは3,4-構造が82%でX線回折の結果は第2図に示す様に結晶が良好なものが得られていることがわかった。

## 実施例 3

実施例1と同様な方法でn-ヘキサン中、各種アルキルリチウム0.01moleとN-エチルモルホリン(0.1mole)との存在下でイソブレン20grを反応させた所、次のような結果で3,4-構造に富むポリイソブレンが得られた。X線回折の結果は実施例2のものと同様なものであった。

表 3

触媒	温度 (°C)	収率 (%)	ポリイソプレンのマイクロ構造			
			1,4- cis	1,4- trans	1,2	3,4
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li}$ 0.01mole	30	70	12	4	14	73
 $\text{N-O}_2\text{H}_5$ 0.1mole						
$\text{O}_2\text{H}_5\text{Li}$ 0.01mole	25	82	8	9	12	79
 $\text{N-O}_2\text{H}_5$ 0.1mole						
$\text{OH}_3\text{Li}$ 0.01mole	25	51	8	11	9	72
 $\text{N-O}_2\text{H}_5$ 0.05mole						

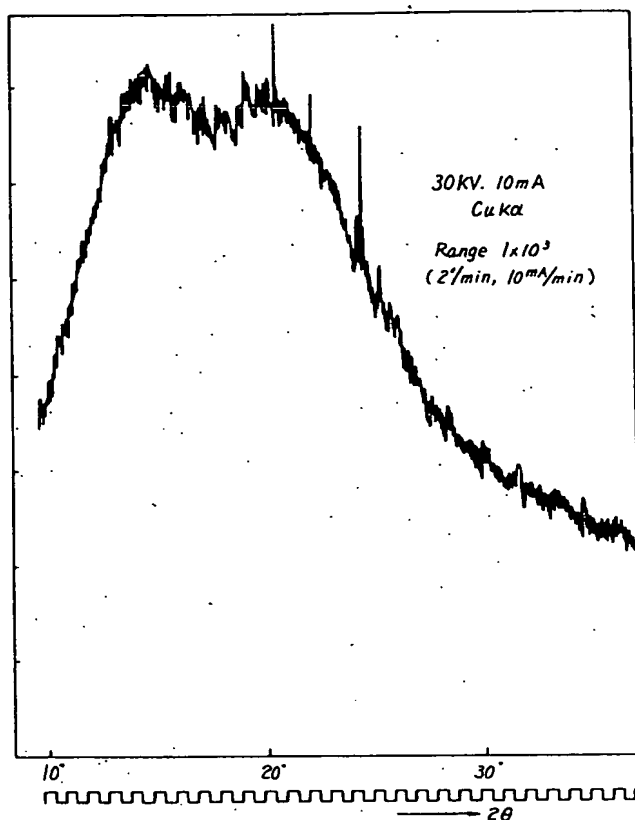
## 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明によって得られる生成物のX線回折図の例を示す。

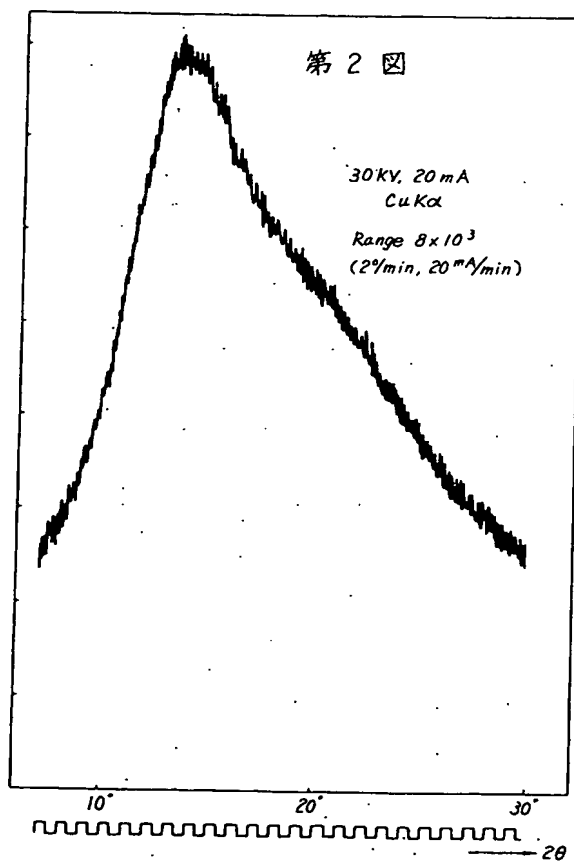
特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所

第1図



第2図



## 5. 前記以外の発明者

住所 カナガワケンサガミハシカミツルマ  
神奈川県相模原市上鶴間3953

氏名 スズキ ヒサシ

住所 カナガワケンサガミハシカミツルマ  
神奈川県相模原市栄町3-16

氏名 ノノグチ オ生

手続補正書(自発)

昭和47年12月25日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第 8795/ 号

2. 発明の名称

ポリ-3,4-イソプレンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

名称 サイデンホウシ 財団法人 相模中央化学研究所

代表者 ウエ ムラ コウ ゴ 郎

4. 補正の対象

願書の出願人の欄

※行

特 許 願 (4)

昭和47年12月4日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称

ポリ-3,4-イソプレンの製造方法

2. 発明者

住所 神奈川県相模原市南台1-9-1

氏名 フリガナ イチ カワ マサル 勝(他2名)

3. 特許出願人

郵便番号 100

住所 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

名称 サイデンホウシ 財団法人 相模中央化学研究所

代表者 ウエ ムラ コウ ゴ 郎 連絡先 0427-42-4791 内線 341

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通

(2) 願書副本 1通

(3) 図面 2通

5. 補正の内容

本願特許出願人の住所を「東京都千代田区丸の内1丁目4番地5」と記載致しましたが、正確な住所は「東京都千代田区丸の内1丁目4番5号」でありますのでその様に訂正致します。

6. 添付書類の目録

(1) 訂正願書 1通

(2) 法人格証明書 1通

(但し、上記(2)は昭和45年特許願第85896号に添付のものを援用し、その写しを添付します。)

5. 前記以外の発明者

住所 神奈川県相模原市上野国3953

氏名 スズ キ ヒサシ

住所 神奈川県相模原市栄町3-16

氏名 ノ 野 タミ オ 生

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和48年12月3日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第87951号

2. 発明の名称

ポリ-3,4-イソプレンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内1丁目1番地5号

名称 サイゲンホールディングス株式会社 相模中央化学研究所

代表者 ウエムラ コウゴロウ (連絡先 0427-42-4791) 植村 甲午郎 (内線 341)

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1)本願明細書第4頁9行目の「n-iプロピル」を『n-およびiso-プロピル』に訂正し、10行目の「ブチル」を『ならびにn-、iso-、sec-ブチル』に訂正、10行目の「基に」を『基を』に訂正する。

(2)同第7頁表1、第8頁表2、第10頁表3中の「マイクロ構造」を『マイクロ構造(※)』に訂正する。

(3)同第10頁表3中のポリイソプレンのマイクロ構造1,4-transの項の第2項の「9」を『1』に訂正する。

以 上

特 許 庁